

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-222732

(43)Date of publication of application : 17.08.1999

(51)Int.Cl.

D01F 9/14
H01G 9/058
// C01B 31/12

(21)Application number : 10-054243

(71)Applicant : PETOCA LTD

(22)Date of filing : 20.02.1998

(72)Inventor : MAEDA TAKASHI
YAMAMOTO TETSUO
KAWABUCHI YUJI
HOSOTSUBO TOMIMORI

(30)Priority

Priority number : 09348735 Priority date : 04.12.1997 Priority country : JP

(54) MESOPHASE PITCH-BASED ACTIVATED CARBON FIBER AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electric double layer capacitor capable of expressing a high service capacity when used as an electrode material by crushing and treating to activate with an alkali mesophase pitch-based carbon fibers produced by carbonizing mesophase pitch-based and infusibilized fibers at a specific temperature.

SOLUTION: This mesophase pitch-based activated carbon fibers are produced by crushing mesophase pitch-based carbon fibers produced by carbonizing mesophase pitch-based infusibilized fibers or after the infusibilization at 350-1000°C, preferably 350-800°C into 5-50 μ m, preferably 10-30 μ m average particle size, successively treating to activate the product with an alkali. The electric double layer capacitor is obtained by using the activated carbon fibers. Preferably, both of pores A having 0.4-1.5 μ m pore radius measured by the MP method using nitrogen absorption and pores B having 3.5-6 nm pore radius measured by a mercury porosimeter are present in the activated carbon fibers, and a ratio Bv/Av as the pore volume Bv of the pores B to the pore volume Av of the pores A, is 0.01-0.25.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-222732

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月17日

(51) Int.Cl.⁹
D 0 1 F 9/14
H 0 1 G 9/058
// C 0 1 B 31/12

識別記号
5 1 2

F I
D 0 1 F 9/14
C 0 1 B 31/12
H 0 1 G 9/00
5 1 2
3 0 1 B

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-54243

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月20日

(31) 優先権主張番号 特願平9-348735

(32) 優先日 平 9 (1997) 12月 4 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000137030

株式会社ベト力
東京都千代田区紀尾井町 3 番 6 号

(72) 発明者 前田 崇志

茨城県鹿島郡神栖町東和田 4 番地 鹿島石
油株式会社鹿島製油所内

(72) 発明者 山本 哲夫

茨城県鹿島郡神栖町東和田 4 番地 鹿島石
油株式会社鹿島製油所内

(72) 発明者 河淵 祐二

茨城県鹿島郡神栖町東和田 4 番地 鹿島石
油株式会社鹿島製油所内

(74) 代理人 弁理士 伊藤 稔 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メソフェーズピッチ系活性炭素繊維及びそれを用いた電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【解決手段】 ① メソフェーズピッチ系不融化繊維を或いは不融化後に 350℃以上 1000℃以下の温度で軽度炭化したメソフェーズピッチ系炭素繊維を、平均粒径 5 μm 以上 50 μm 以下に粉碎したものを、アルカリ賦活処理し得られる活性炭素繊維。② 該活性炭素繊維を電極材として用いる電気二重層キャパシタ。③ 活性炭素繊維が、細孔半径が 0.4 ~ 1.5 nm の細孔 (A) と細孔半径 3.5 ~ 6 nm の細孔 (B) との両方が存在し、且つ細孔 (A) の細孔容積 (A_v) と細孔 (B) の細孔容積 (B_v) の割合 [(B_v)/(A_v)] が 0.01 ~ 0.25 であるキャパシタ。

④ 光学的等方性成分を全く含まない 100% 光学的異方性ピッチを原料とするキャパシタ。

【効果】 高い収率で得られ、かつ、該活性炭素繊維を電極材に用いた電気二重層キャパシタは高放電容量を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メソフェーズピッチ系不融化繊維を或いは不融化後に350℃以上1000℃以下の温度で炭化したメソフェーズピッチ系炭素繊維を、平均粒径5μm以上50μm以下に粉碎したものを、アルカリ賦活処理し得られることを特徴とする活性炭素繊維。

【請求項2】 請求項1記載の活性炭素繊維を電極材として用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項3】 活性炭素繊維が、窒素吸着を用いたMP法により測定される細孔半径が0.4～1.5nmの細孔(A)と水銀ポロシメーターで測定される細孔半径3.5～6nmの細孔(B)との両方が存在し、且つ細孔(A)の細孔容積(Av)と細孔(B)の細孔容積(Bv)の割合[(Bv)/(Av)]が0.01～0.25である活性炭素繊維を電極に用いることを特徴とする請求項2記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項4】 100%光学的異方性相からなるピッチを原料とすることを特徴とする請求項2または3記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メソフェーズピッチ系炭素繊維をアルカリ金属化合物を用いて賦活処理して得られる活性炭素繊維、及び該活性炭素繊維を用いた高い容量を持つ電気二重層キャパシタに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯電話やノート型パソコンなどの新しい電子機器が次々に出現し、これら商品の小型軽量化、携帯化などの開発競争から、そこに内蔵されるICメモリやマイコンなども小型高性能化が進んでいる。ところが、このようなICメモリなどの素子やマイコンは、電力瞬断に対して電子機器のメモリ消却や機能停止など誤動作する恐れがある。実際、コンピューター機器は、適切な対策を講じなければ10～20%のわずかな電圧低下であっても、0.003～0.02秒続くだけで停止やメモリー喪失などが起こり、電子機器の機能が麻痺してしまう。

【0003】この対策として、Ni-Cd電池やアルミ電解コンデンサがバックアップ電源に用いられてきた。しかし、これらの電源は使用温度範囲、充放電のサイクル回数、容量、急速充放電性およびコストなどの点で充分なものではなかった。この市場ニーズに応え開発されたものが電気二重層キャパシタである。当初は活性炭が電極材として用いられてきたが、最近、より高比表面積を有する活性炭素繊維を用いた電気二重層キャパシタが注目されるようになってきている。

【0004】さらに、従来の小電力分野から電気自動車用バッテリーの補助電源等の大容量分野への応用が考えられ、一部、減速時の回生運動エネルギーをキャパシタ

に充電し、加速時に逆に放電してエンジンの出力の補助をさせるという目的でキャパシタを搭載した乗用車が参考出品の段階にきている。電気二重層の研究の歴史は古く1879年のHelmholtzに遡ることができる。一般に異なる二層が接触すると、界面に正、負の電荷が短距離を隔てて配列する。この界面にできた電荷分布を電気二重層と呼ぶ。

【0005】電気二重層キャパシタはこの電気二重層に電圧を加えて電荷を蓄積するものである。しかし、実用化には長時間を要し、ようやく1980年代の初めになって、この原理を用いたファラッド単位の大容量コンデンサの出現をみた。電気二重層キャパシタとは、電極材面と電解液との間に形成される電気二重層を利用した大容量のコンデンサーである。電気二重層キャパシタは充放電に通常の二次電池の様な化学反応を伴わない。このために、二次電池と比較し内部抵抗が格段に低く大電流放電が可能である。さらに、充放電回数の制限が無いという特徴も有している。

【0006】しかし、電気二重層キャパシタの最大の問題点は二次電池に比べてエネルギー密度が低いという点であって、この点を改良すべく現在各種の検討がなされている。電気二重層キャパシタには、プロピレンカーボネート等の有機系極性溶媒に過塩素酸リチウム或いは4級アンモニウム塩等の電解質を溶解させた有機溶媒系電解液を使用するものと、硫酸水溶液あるいは水酸化カリウム水溶液のような水溶液系電解液を使用するものの大きく分けて2種類が存在する。

【0007】水溶液系電解液を使用した場合にはキャパシタの容量は有機溶媒系電解液を使用した場合の約1.3倍から2倍に上げることが出来、さらに内部抵抗を1/5から1/10に下げることが出来る。水溶液系電解液を使用した場合に内部抵抗を下げる事が出来る理由は、水溶液系電解液の電気抵抗が低いことに起因しているが、水溶液系の電解液を使用する場合には、電圧を1V余りまでにしか上げることが出来ないために体積当たりの蓄電エネルギー量は少ないという短所も併せ持っている。

【0008】一方、有機溶媒系の電解液を使用した場合には、電気二重層キャパシタの電圧を最高3V以上まで上げることが可能であり、キャパシタの体積当たりの蓄電エネルギー量(蓄電エネルギー量=1/2CV²、但し、C:キャパシタ容量、V:電圧)を上げることが出来るため、容積当たりのエネルギーの高密度化という観点からは、有機溶媒系の方が有利である。これらの電気二重層キャパシタの電極材料としては、比表面積の大きな活性炭や活性炭素繊維が最適と考えられ、各方面で炭素材料の最適化の研究が盛んである。

【0009】電気二重層キャパシタの電極材は、通常、ヤシ殻、石炭やフェノール樹脂等難黒鉛系炭素材(いわゆるハードカーボン)を原料として、通常、水蒸気や二

酸化炭素等によるガス賦活により得られる高比表面積の活性炭を用い製造されている。すなわち、炭素材と水蒸気や二酸化炭素の反応による脱炭素現象によって形成される細孔を利用している訳である。しかし、放電容量の大きな電気二重層キャパシタ用電極材を得るためには、BET方式で $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積の活性炭が必要とされ、この場合、賦活収率が $20\text{ wt}\%$ 以下にも低下するような賦活処理が必要となり、得られる活性炭の製造コストをアップさせるだけではなく、活性炭そのものの嵩密度も低く電極材としての嵩密度を高く出来ない等の問題点も有している。

【0010】また、本発明者の測定によると、これらの原料から製造されたBET方式で $2000\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積の活性炭を用いた電極材の有機溶媒系での放電容量は、 30 F/g 程度であり、比表面積から考えると、まだまだ改良の余地があるものと判断される。これは、後述するように、BET方式で示される比表面積がすべて電気二重層の形成に利用されているわけではないことを示しているものと考えられる。

【0011】活性炭の製造において、賦活収率を高くするためにアルカリ金属化合物を用いた賦活（本発明では、以下アルカリ賦活と言う）が研究され成果が見られている。例えば、炭素繊維をアルカリ賦活することが特開平1-139865号公報に開示されており、この技術をメソフェーズ 50% 以上の炭素繊維（易黒鉛系炭素材の範疇に入る）に応用した高比表面積の活性炭素繊維の製造について特開平5-247731号公報等に開示されている。しかしながら、易黒鉛系炭素材であるメソフェーズピッチ系の活性炭素繊維を電気二重層キャパシタ用電極材として使用することについては何も示されていない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】一般的に、電気二重層キャパシタに使用する活性炭の単位重量当たりの容量は、活性炭の比表面積に比例すると言われてきたが、前記のように最近の研究では、必ずしも、この関係が一義的には決まらないことが解ってきた。この要因としては、種々考えられるが、出発原料と、その賦活等の製造方法に影響される活性炭の微細構造や細孔の分布状態が、大きく係わっているものと考えられる。このため、電気二重層キャパシタの容量を向上させる上で、比表面積を高めるだけではなく、出発原料の選択と、その製造条件等の選択が重要な課題となる。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を鋭意検討した結果、メソフェーズピッチ系炭素繊維または不融化繊維を原料とし、粉碎（ミルド化）した後、アルカリ賦活し細孔分布を特定範囲に調整して得た活性炭素繊維が、電気二重層キャパシタ用電極材として高容量が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は；

① メソフェーズピッチ系不融化繊維を或いは不融化後に 350°C 以上 1000°C 以下の温度で炭化したメソフェーズピッチ系炭素繊維を、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下に粉碎したものを、アルカリ賦活処理し得られる活性炭素繊維を提供する。また、

② ①記載の活性炭素繊維を電極材として用いる電気二重層キャパシタを提供する。また、

③ 活性炭素繊維が、窒素吸着を用いたMP法により測定される細孔半径が $0.4\sim 1.5\text{ nm}$ の細孔(A)と水銀ポロシメーターで測定される細孔半径 $3.5\sim 6\text{ nm}$ の細孔(B)との両方が存在し、且つ細孔(A)の細孔容積(Av)と細孔(B)の細孔容積(Bv)の割合 $[(Bv)/(Av)]$ が $0.01\sim 0.25$ である活性炭素繊維を電極に用いる点に特徴を有する。また、

④ 100% 光学的異方性相からなるピッチを原料とした活性炭素繊維を電極として用いることにも特徴を有する。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。

〔I〕ピッチ系活性炭素繊維の製造：

1) 原料ピッチ

本発明に用いるピッチ系炭素繊維の原料ピッチは、石油、石炭等さまざまな原料から作れる。ここに用いられる原料ピッチは紡糸が可能ならば特に限定されるものではないが、導電性が高いという面から、光学的異方性相（メソフェーズ）を含有するピッチが好ましい。さらに、本発明者が、ピッチの性状とキャパシタの容量との関係を鋭意検討した結果、偏光顕微鏡観察により測定される光学的等方性成分を全く含まない光学的異方性相（メソフェーズ） 100% のピッチが、特に好ましいことが分かった。すなわち、光学的等方性成分が混在したピッチの場合、ピッチ構造が不均一となり、賦活反応が不均一化し細孔構造の制御が難しくなり、また、紡糸性・不融化性も悪化する傾向が見られる。

【0015】2) 紡糸

紡糸方法としては、従来の熔融紡糸、遠心紡糸、渦流紡糸等限定されるものではないが、特にメルトブロー紡糸法が好ましい。メソフェーズピッチ系炭素繊維において、繊維内部における黒鉛層面の配向が重要であり、この配向の程度は紡糸時のピッチ粘度、紡糸速度、冷却速度、ノズル構造等によってほぼ制御される。

【0016】また、アルカリ賦活において、アルカリ金属化合物が黒鉛層間を押し広げて進入することが重要な要因と考えられ、よりスムーズに賦活を促進するためには、アルカリ金属化合物が進入し易い黒鉛層端面が繊維表面に存在する構造が好適である。更に、黒鉛層面の配向構造は賦活収率にも影響を与えると推測される。これらに加え、紡糸装置の建設費や運転費等製造コスト面及び糸径の制御等の品質面も勘案し、総合的にメルトブロー紡糸法が好ましいと言える。さらに、このメルトブロー

一紡糸法は、特にマット、フェルト状の炭素繊維集合体を製造するのに適している。

【0017】3) 不融化

メソフェーズピッチは熱可塑性有機化合物であり、繊維形態を保持したまま熱(炭化)処理するためには、紡糸の後、不融化処理が必要である。この不融化は常法により液相又は気相で連続的に不融化処理することが可能であるが、通常は、空気、酸素、 NO_2 等の酸化性雰囲気中で行なう。例えば、空気中での不融化においては、平均昇温速度 $1\sim 15^\circ\text{C}/\text{分}$ 、好ましくは $3\sim 12^\circ\text{C}/\text{分}$ で、処理温度範囲が $100\sim 350^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 300^\circ\text{C}$ 程度で行なわれる。上記不融化工程は本発明において必須の工程である。不融化工程を経ない、即ち、紡糸したままのピッチ繊維を用いてアルカリ金属化合物と均一混合して熱処理すると、加熱工程においてピッチ繊維が再溶融するため紡糸工程において形成された黒鉛層面の配向を乱すばかりでなく、極端な場合は繊維形状を無くしてしまうので好ましくない。

【0018】4) 炭化

上記のようにして得られた不融化繊維は、そのままでも次の賦活処理工程に用いることが出来るが、最適には、事前に炭化処理を行うことが望ましい。この不融化繊維は低揮発分を多く含むため、賦活工程での賦活収率が低くなるだけでなく、賦活反応において揮発するタール状物が反応系内を汚染することがあるため、これらの低揮発分を炭化により予め除去することが望ましい。炭化は窒素等の不活性ガス中で行われるが、処理温度範囲としては 1000°C 以下、好ましくは 350°C 以上 800°C 以下である。この処理温度の上限が 1000°C を越えると、炭素繊維の黒鉛構造が発達し、賦活速度が極端に遅くなり反応に長時間を要すばかりか、炭化コストが増加する面からも好ましくない。このため、高い導電性が必要な特殊な用途以外においては、 1000°C 以下、より好ましくは 800°C 以下の軽度な炭化が好ましい。また、その下限温度は炭化が円滑に行われるなら、特に制限されないが、賦活収率の面とコスト的に不融化処理と連続して実施されるため 350°C 以上が好ましい。

【0019】5) ミルド化

このようにして得られた、不融化繊維或いは炭化繊維は、マット、フェルト状のままでも賦活し電極材とすることが出来るが、賦活助材であるアルカリ金属化合物との均一混合、賦活反応による比表面の均一性及び電極材の嵩密度を向上させるために、賦活前に粉砕(ミルド化)することが好ましい。この場合、粒径としては、レーザー回折方式による平均粒径で表示すれば、 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に好ましくは、 $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径が $50\mu\text{m}$ を越えると電極材の嵩密度が大きくなり、また、いたずらに粒径が小さいと、均一な賦活が困難となるので $5\mu\text{m}$ 以上とするのが良い。

【0020】ミルド化の方法としては、ビクトリーミル、ジェットミル、高速回転ミル等を用いることが有効である。ミルド化には、ヘンシェルミキサーやボールミル、播潰機等による方法もあるが、これらの方法によると繊維の直径方向への加圧力が働き、繊維軸方向への縦割れの発生が多くなり賦活の効率及び均一性を低下させるので好ましくない。また、ミルド化に長時間を要し適切なミルド化方法とは言い難い。ミルド化を効率よく行うためには、例えばブレードを取付けたローターを高速で回転することにより、繊維を寸断する方法が適切である。繊維長は、ローターの回転数、ブレードの角度等を調整することによりコントロールすることが可能である。

【0021】6) アルカリ賦活

アルカリ賦活に用いるアルカリ金属化合物としては、水酸化カリウム、炭酸カリウム、亜硝酸カリウム、硫酸カリウム、塩化カリウム等が好適であるが、なかでも水酸化カリウムが最も好ましい。上記のように、不融化繊維又は更に炭化した炭素繊維を賦活するには、ミルド化した不融化繊維又は炭素繊維と、重量比で0.5倍～5倍、好ましくは1倍以上4倍以下のアルカリ金属化合物を均一に混合した後、 500°C 以上 900°C 以下、好ましくは 600°C 以上 800°C 以下の温度で賦活処理することが必要である。

【0022】アルカリ金属化合物の比率が0.5倍未満では細孔形成の効率が悪く、一方、5倍を越えて添加しても得られる炭素材の比表面積の増加は少なく、非効率的である。また、賦活温度としては、 500°C 未満では反応が進み難く、 900°C を越えると金属カリウムの析出や装置の腐食の観点から好ましくない。また、賦活は窒素等の不活性ガス中で行うことが必要である。

【0023】7) 活性炭素繊維の比表面積

賦活後、反応物を常温に冷却した後、水洗等で未反応のアルカリ金属化合物を除去し得られる、BET比表面積で $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $500\sim 2800\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $600\sim 2500\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有するメソフェーズピッチ系活性炭素繊維が、キャパシタ用電極材として優れた特性を示す。BET比表面積は、キャパシタ容量が本発明の実施例からも解るように、一義的ではないにせよ、比表面積と相関があるため、 $300\text{m}^2/\text{g}$ 未満では十分な放電容量が得られず、またその上限は特に制限されないが、いたずらに比表面積を大きくしてもキャパシタ容量はそれに比例して大きくならず、一方賦活に時間がかかるばかりでなく、賦活収率が低下するため好ましくなく、通常 $2800\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。ここで言う比表面積とは、窒素吸着によるBET法により測定し、測定精度を考慮して一の位を四捨五入して十の桁から表示したものを指す。

【0024】8) 活性炭素繊維の細孔分布

活性炭の細孔は、通常、マクロ孔(細孔直径 50nm 以

上)、メソ孔(細孔直径2~50nm)、ミクロ孔(細孔直径0.8~2nm)、サブミクロ孔(細孔直径0.8nm以下)と言うように分類される。本発明者は、種々のBET比表面積を有する、本発明のメソフェーズピッチ系活性炭素繊維と、非メソフェーズピッチ系活性炭素繊維のガス賦活による活性炭素繊維とを比較検討した結果、キャパシタの容量が、BET比表面積だけではなく、活性炭内部の細孔の分布状況とも大きく関係してくることを見出した。さらに、本発明者は、細孔分布とキャパシタ放電容量との関係を研究した結果、細孔半径0.4~1.5nmの領域における細孔(A)の存在と細孔半径3.5~6nmの領域における細孔(B)の存在とがキャパシタの放電容量との関わりが強く、この2つの領域の細孔(A)、(B)が両方とも存在し、且つ適度な割合で存在する活性炭素繊維が、単位比表面積当たりの放電容量が大きくなる傾向にあることを見出した。

【0025】すなわち、細孔半径0.4~1.5nmの細孔(A)と半径3.5~6nmの細孔(B)との両方が存在し、且つ細孔(A)の細孔容積(Av)と細孔(B)の細孔容積(Bv)の割合[(Bv)/(Av)]が0.01~0.25である活性炭素繊維が、単位比表面積当たり最も高いキャパシタ容量が得られることが解った。この理由はまだ解明されていないが、電気二重層を形成し実際のキャパシタ容量に寄与する細孔は半径0.4~1.5nmの領域の細孔(A)であり、この存在割合が高いほど高容量を発現するが、この細孔半径では活性炭素繊維の内部まで電解液が浸透しにくい欠点があり、この欠点を半径3.5~6nmの細孔(B)が存在することによって解消され、容量が大きく向上すると考えられる。

【0026】但し、細孔(B)の細孔容積(Bv)が細孔(A)の細孔容積(Av)に対し0.25を越えると、電解液の内部への浸透に関しては有利になるが、キャパシタ容量に寄与する細孔(A)の比表面積当たりの存在割合が減少することとなり好ましくない。また、半径6nm以上の大きな細孔の存在は、電解液の浸透ではより有利な方向ではあるが、同程度の比表面積における、活性炭素繊維の賦活収率が低下するため好ましくない。なお、本発明において細孔分布及び細孔容積の測定は、半径3.5nm以上の比較的に大きな細孔は水銀ポロシメーターにより、半径2nm以下の細孔は、窒素吸着によるBETの測定の結果を、MP法で解析することで行った。

【0027】<水銀ポロシメーター>半径約3.5nm以上のマクロポア測定法として一般的に用いられる測定方法で、試料を入れたセルに真空下で水銀を注入し、これに圧力を加えて試料細孔内に水銀を圧入する。種々の圧力で細孔内に圧入された水銀の容積(細孔容積)を測定し、円筒状細孔を仮定した細孔半径と圧力との関係式(1)及び微小細孔半径区間での細孔容積分率と全細孔容積との関係式(2)から、細孔分布を算出する。

$$r = -2\sigma \cos \theta / P \times 10^{-6} \quad \dots (1)$$

r: 細孔半径(nm)

σ : 水銀の表面張力(dyn/cm)

θ : 水銀の試料に対する接触角(°)

P: 水銀注入圧力(N/m²)

$$\phi = (dV/V) \times 100 \quad \dots (2)$$

ϕ : 細孔容積分率(%)

V: 全区間累積細孔容積(ml/g)

dV: 細孔半径区間drでの細孔容積(ml/g)

<MP法>主としてミクロ孔の解析に用いられる手法で、窒素吸着によるBET測定の結果を τ -プロットし、折れ曲がり付近の曲率解析で算出する。

【0028】〔II〕電気二重層キャパシタ電極の製造:

1) 本発明において電極を作製する方法は特に限定されない。従来知られている電極の製造手法をそのまま使用することが出来る。即ち、メソフェーズピッチ系活性炭素繊維に、ポリエチレンやポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等のバインダーを添加して、加圧ロール成型してシート化或いは板状にし電極材とすることが可能である。この時、導電材料として黒鉛粉やアセチレンブラック等を添加することも有効である。また、マット、フェルト状のものに集電性を向上させるためにアルミニウム等の導電材を蒸着し電極とすることも可能である。さらに、ペーパー化した後電極とすることも可能である。このようにして作製された電極は、所望の大きさ、形状に切断しセレータを両極の間に介在させ、容器に挿入後電解液を注入し、封口板、ガasketを用いて封口をかしめて単極セルとすることが出来る。

【0029】2) 本発明に使用する電解液としては、有機溶媒系、或いは水系のいずれのものも使用することが出来るが、特に有機溶媒系が好ましい。有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、アセトニトリル、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等を挙げることが出来る。これらの有機溶媒は、一種または二種以上の混合溶媒として用いることも出来る。また、これらの溶媒は水との親和性が高く水の溶解性の高いものであり、一般的には水と任意の割合で混合して用いることが出来る。

【0030】さらに、これらの溶媒中で使用される電解質としては、金属の陽イオン、4級アンモニウムカチオン、カルボニウムカチオン等の陽イオンと陰イオンの塩を挙げることが出来る。ここで用いられる陰イオンとしては、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 等が挙げられる。具体的な電解液としては、例えば LiClO_4 、 $\text{BuN} \cdot \text{ClO}_4$ 、 NaBF_4 等が挙げられる。

【0031】有機非水系極性溶媒の場合の電解質の濃度は0.5M/L~3M/Lにするのが良い。特に好まし

くは1M/L~2M/Lの範囲である。本発明に使用する水系電解液とは溶媒として水を使用したものであり、例えばNaCl、NaOH、KOH、HCl、H₂SO₄等の水溶液を挙げることができるが、特に入手の容易性とキャパシタの容量の面から硫酸水溶液の使用が望ましい。

【III】電気二重層キャパシタの構造

本発明の電気二重層キャパシタの代表的構造を図1に示す。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。

＜放電容量の測定＞電気二重層キャパシタの放電容量は、定電流放電法から求めた。すなわち、定電流で放電させ、その時の放電曲線をほぼ直線と見なし、キャパシタ電圧の時間的変化率より直流静電容量を算出した。また、活性炭素繊維単位重量当たりの放電容量(F/g)は、正・負両極の活性炭素繊維の合計重量から求めた。

【0033】(実施例1)石油の分解残渣油を熱処理して得たメトラー軟化点285℃のメソフェーズピッチを幅2mmのスリット中に直径0.2mmの紡糸孔を一系列に1,000個有する口金を用いてメロトブロー紡糸しピッチ繊維を製造した。この紡出されたピッチ繊維を捕集部分が35メッシュのステンレス製金網で構成されたベルトの背面から吸引してベルト上に捕集した。得られたピッチ繊維のマット状物を空气中で平均昇温速度4℃/分で不融化处理を行い不融化繊維を得た。該不融化繊維を、窒素ガス中で700℃で炭化处理を行った後、高速回転ミルで平均粒径25μmになるように粉碎(ミルド化)を行った。

【0034】この炭素繊維ミルドに重量比で2~4倍の水酸化カリウムを加え、均一に混合し700℃で2~4時間、窒素雰囲気下で賦活処理を行い、次いで、常温に冷却後、反応物をイソプロピルアルコール中に投入した後、中性になるまで水洗し、BET比表面積が1020m²/g、2070m²/g、2490m²/gの比表面積を持つ活性炭素繊維を3種製造した。得られた活性炭素繊維の収率は、比表面積に反比例し低下する傾向が見られるものの、それぞれ88wt%、77wt%、74wt%と高いものであった。これらの概要を表1に示

す。それぞれの活性炭素繊維の細孔の分布状態を、水銀ポロシメーターとMP法による解析結果に基づき算出した結果をあわせて表1に示す。

【0035】また、該活性炭素繊維にアセチレンブラックを10wt%導電助剤として添加し、バインダーとしてPTFEを7wt%添加して圧延成型した後、ニッケルメッシュ上に圧着し電極とし、図1に示すように正・負極の電極間にセパレータとして汙紙を用い、電解液に電解質として1Mの過塩素酸リチウムを含むプロピレンカーボネートを用い電気二重層キャパシタを試作し容量の測定を行った結果も表1に示す。得られた放電容量は、30F/g、42F/g、45F/gと比較的に大きな値を示した。

【0036】(比較例1)石油の分解残渣油を熱処理して得たメトラー軟化点270℃の光学的等方性ピッチを幅2mmのスリット中に直径0.2mmの紡糸孔を一系列に1,000個有する口金を用いてメロトブロー紡糸しピッチ繊維を製造した。この紡出されたピッチ繊維を捕集部分が35メッシュのステンレス製金網で構成されたベルトの背面から吸引してベルト上に捕集した。得られたピッチ繊維のマット状物を空气中で平均昇温速度4℃/分で不融化处理を行った後、窒素ガス中で950℃で炭化处理を行い炭素繊維マットを得た。該炭素繊維マットを用い炭酸ガス40%の雰囲気下、温度を950℃とし、処理時間を、2時間、6時間、8時間と変化させ、BET比表面積が、1010、2050、2500m²/gの3種の活性炭素繊維を製造した。

【0037】それぞれの賦活収率は52wt%、24wt%、19wt%であり、比表面積の増加に伴い極端に収率の低下が見られた。これら活性炭素繊維を実施例1と同様に、水銀ポロシメーターとMP法により解析を行った結果を実施例と合わせて表2に示す。また、該活性炭素繊維を平均粒径25μmに粉碎したのを用い、実施例1と同様に電気二重層キャパシタを試作し容量の測定を行った。放電容量は、比表面積の増加に伴い増大したが、15F/g、24F/g、32F/gと実施例より劣るものであった。

【0038】

【表1】

	実施例 1			比較例 1		
原料ピッチ	100%光学的異方性相ピッチ			光学的等方性ピッチ		
炭化温度 (℃)	700			700		
ミルド化	炭化後			賦活後		
賦活方法	水酸化カリウム (KOH) 賦活			炭酸ガス (40%) 賦活		
KOH量 (対CF比)	2	4	4	-		
賦活温度 (℃)	700	700	700	950		
賦活時間(hr)	2	2	4	2	4	6
賦活収率(wt%)	88	77	74	52	24	19
比表面積(m ² /g)	1020	2070	2490	1010	2050	2500
細孔容積Av(ml/g)	0.56	0.96	1.22	0.35	0.89	1.15
細孔容積Bv(ml/g)	0.031	0.073	0.268	0.00	0.00	0.00
(Bv)/(Av)	0.06	0.08	0.22	0	0	0
キャパシタ容量(F/g)	30	42	45	15	24	19

(注) (1) ミルド化：高速回転ミル

(2) 細孔容積Av：窒素吸着法によるBBT 測定の結果からMP法を用いて算出した半径0.4 ~1.5nm の細孔 (A) の細孔容積。

(3) 細孔容積Bv：水銀ポロシメーターで測定した半径3.5 ~6nm の細孔(B) の細孔容積。

【0039】(実施例2) 実施例1で得られた不融化繊維を、窒素ガス中で950℃で炭化処理を行った後、高速回転ミルで平均粒径25μmになるように粉碎(ミルド化)を行った。この炭素繊維ミルドに重量比で4倍の水酸化カリウムを加え、均一に混合し800℃で4時間、窒素雰囲気下で賦活処理を行い、次いで、常温に冷却後、反応物をイソプロピルアルコール中に投入した後、中性になるまで水洗し、BET比表面積が890m²/gの活性炭素繊維を製造した。得られた活性炭素繊維の収率は、90wt%であった。また、細孔の分布状態を、実施例1と同様に水銀ポロシメーターとMP法による解析結果に基づき算出した結果を表2に示す。また、実施例1と同様に電気二重層キャパシタを試作し容量の測定を行った結果も合わせて表2に示す。

【0040】(実施例3) 実施例1で得られた不融化繊維を、高速回転ミルで平均粒径25μmになるように粉碎を行った。この不融化繊維ミルドに重量比で4倍の水酸化カリウムを加え、均一に混合し700℃で2時間、窒素雰囲気下で賦活処理を行い、次いで、常温に冷却後、反応物をイソプロピルアルコール中に投入した後、中性になるまで水洗し、BET比表面積が2150m²/gの活性炭素繊維を製造した。得られた活性炭素繊維

の収率は、70wt%であった。また、細孔の分布状態を、実施例1と同様に水銀ポロシメーターとMP法による解析結果に基づき算出した結果を表2に示す。また、実施例1と同様に電気二重層キャパシタを試作し容量の測定を行った結果も合わせて表2に示す。

【0041】(比較例2) 実施例1で得られた700℃で炭化処理された炭化繊維を粉碎しないで、実施例1と同様の賦活条件で賦活処理を行い、次いで、常温に冷却後、反応物をイソプロピルアルコール中に投入した後、中性になるまで水洗し、BET比表面積が1610m²/gの活性炭素繊維を製造した。得られた活性炭素繊維の収率は、88wt%であった。該活性炭素繊維を、高速回転ミルで平均粒径25μmになるように粉碎を行った後、細孔の分布状態を、実施例1と同様に水銀ポロシメーターとMP法による解析結果に基づき算出した結果を表2に示す。粉碎による影響のためか、比較的に大きな半径3.5~6nmの細孔の存在は検出されなかった。また、実施例1と同様に電気二重層キャパシタを試作し容量の測定を行った結果も合わせて表2に示す。

【0042】(参考例1) 実施例1で得られた不融化繊維を、窒素ガス中で600℃で炭化処理を行った後、高速回転ミルで平均粒径25μmになるように粉碎(ミル

ド化)を行った。この炭素繊維ミルドに重量比で4倍の水酸化カリウムを加え、均一に混合し500℃で10時間、窒素雰囲気下で賦活処理を行い、次いで、常温に冷却後、反応物をイソプロピルアルコール中に投入した後、中性になるまで水洗し、BET比表面積が1520 m²/gの活性炭素繊維を製造した。得られた活性炭素繊維の収率は、88wt%であった。該活性炭素繊維の細孔の分布状態を、実施例1と同様に水銀ポロシメーターとMP法による解析結果に基づき算出した結果を表2に示す。また、実施例1と同様に電気二重層キャパシタを試作し容量の測定を行った結果も合わせて表2に示す。

【0043】(参考例2)実施例1で得られた不融化繊維を、窒素ガス中で1100℃で炭化処理を行った後、高速回転ミルで平均粒径25μmになるように粉碎(ミ

ルド化)を行った。この炭素繊維ミルドに重量比で4倍の水酸化カリウムを加え、均一に混合し800℃で4時間、窒素雰囲気下で賦活処理を行い、次いで、常温に冷却後、反応物をイソプロピルアルコール中に投入した後、中性になるまで水洗した活性炭素繊維のBET比表面積を測定したところ、360 m²/gと低いものであった。得られた活性炭素繊維の収率は、95wt%であった。該活性炭素繊維の細孔の分布状態を、実施例1と同様に水銀ポロシメーターとMP法による解析結果に基づき算出した結果を表2に示す。また、実施例1と同様に電気二重層キャパシタを試作し容量の測定を行った結果も合わせて表2に示す。

【0044】

【表2】

	実施例2	実施例3	比較例2	参考例1	参考例2
炭化温度(℃)	950	—	700	600	1100
ミルド化	炭化後	不融化後	賦活後	炭化後	炭化後
KOH量(対CF比)	4	4	4	4	4
賦活温度(℃)	800	700	700	500	800
賦活時間(hr)	4	2	2	10	4
賦活収率(wt%)	90	70	88	88	95
比表面積(m ² /g)	890	2150	1610	1520	360
細孔容積Av(ml/g)	0.39	1.00	0.86	0.75	0.15
細孔容積Bv(ml/g)	0.012	0.161	0.00	0.00	0.00
(Bv)/(Av)	0.03	0.16	0	0	0
キャパシタ容量(F/g)	34	40	25	21	15

(注)(1)ミルド化：高速回転ミル

(2)細孔容積Av：窒素吸着法によるBET測定の結果からMP法を用いて算出した半径0.4

～1.5nmの細孔(A)の細孔容積。

(3)細孔容積Bv：水銀ポロシメーターで測定した半径3.5～6nmの細孔(B)の細孔容積。

【0045】

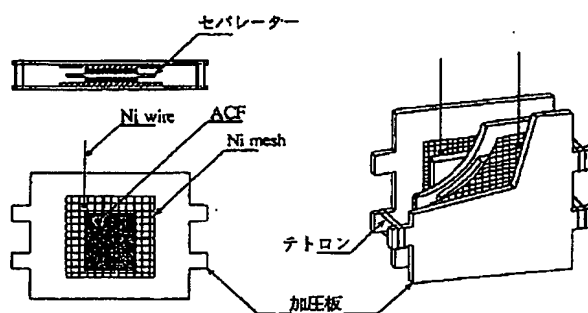
【発明の効果】本発明によりメソフェーズピッチ系活性炭素繊維が高い収率で得られ、かつ、該活性炭素繊維を電極材に用いた電気二重層キャパシタは高放電容量を示

す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による電気二重層キャパシタの代表的構造を示す模式図である。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 細坪 富守
茨城県鹿島郡神栖町東和田 4 番地 鹿島石
油株式会社鹿島製油所内